

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58058113 A**

(43) Date of publication of application: **06 . 04 . 83**

(51) Int. Cl

B01D 13/04
C08J 9/28

(21) Application number: **56156246**

(22) Date of filing: **02 . 10 . 81**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **MINEMATSU HIROMASA**
KATO KENICHI
TAMURA KOKI
MORI KO
YOKOYAMA SEIICHI
IWATA KAZUMI

(54) PREPARATION OF SELECTIVE PERMEABLE MEMBRANE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a selective permeable membrane having a markedly enhanced permeation speed, in preparing said membrane by a phase separation method of a nitrogen containing condensation polymer, by specifying the composition of a coagulation bath.

CONSTITUTION: A dope consisting of an aprotic polar org. solvent with a b.p. of 120°C or more, a nitrogen containing condensation polymer and a swelling agent is cast on a support and, after the part of the solvent is evaporated, the cast film is contacted with a

coagulation bath to prepare a selective permeable membrane. As the coagulation bath, an aqueous solution containing 10W95wt% of an org. solvent capable of being mixed with water in an optional ratio is used. By using the aqueous solution containing the org. solvent in a high concn. as a described above, a purpose can be attained. Herein, when the ratio of the org. solvent is 10wt% or less, there is not effect in the enhancement of the permeation speed of the membrane and, when exceeds the upper limit, the permeation speed is remarkably enhanced but mechanical properties are lowered and the skin layer thereof may be broken when properties are measured.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

①② 公開特許公報 (A)

昭58—58113

⑤Int. Cl.³
B 01 D 13/04
C 08 J 9/28

識別記号

庁内整理番号
7305—4D
6653—4F

④公開 昭和58年(1983)4月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

④選択性透過膜の製造方法

①特 願 昭56—156246

②出 願 昭56(1981)10月2日

⑦発 明 者 峯松宏昌
岩国市尾津町一丁目二十八番五号

⑦発 明 者 加藤憲一
川崎市多摩区生田8784

⑦発 明 者 田村弘毅
岩国市山手三丁目1番3号

⑦発 明 者 森興

岩国市桂町一丁目六番五号

⑦発 明 者 横山誠一

岩国市山手町三丁目一番四十号

⑦発 明 者 岩田和美

岩国市元町四丁目十二番二十三号

①出 願 人 帝人株式会社

大阪市東区南本町1丁目11番地

④代 理 人 弁理士 前田純博

明 細 書

1. 発明の名称

選択性透過膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 沸点120℃以上の非プロトン性極性有機溶剤含塩素縮合系ポリマー及び溶剤よりなるドープを支持体上にキャストし、該溶剤の一部を蒸発させた後、凝固液に接触せしめて選択性透過膜を製造する方法に於て、凝固液として水と任意に混ざり得る有機溶剤を10重量%をこえ且つ95重量%以下の量で含有する水溶液を用いることを特徴とする選択性透過膜の製造方法。

(2) 当該水と任意に混ざり得る有機溶剤が分子量300以下の一価アルコール、二価アルコール及び三価以上の多価アルコール及びこれらの混合物の中から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の選択性透過膜の製造方法。

(3) 当該含塩素縮合系ポリマーがベンツイミダゾロン系ポリマー、アミド系ポリマー、アミドイミド系ポリマー、キナゾロン系ポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の選択性透過膜の製造方法。

(4) 当該含塩素縮合系ポリマーがベンツイミダゾロン系ポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の選択性透過膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は含塩素縮合系ポリマーからなる選択性透過膜の製造方法に関し、更に詳しくは透過特性が大巾に改善された非対称膜の製造方法に関する。

溶液中の特定成分のみを透過させる膜を選択性透過膜というが、中でも、逆浸透膜を使用した分離法はプロセスが簡単なこと、分離エネルギーが小さいこと等から、海水、かん水の脱塩、有機物の回収等に現在広く使用されている。

従来、逆浸透膜としてはロウプ及びスリラー

ジャンらにより開発された酢酸セル^膜ロース膜が広く用いられて来た。酢酸セル^膜ロースは基本性能、製膜性、耐塩素性、価格に於てバランスがとれ優れてはいるが、耐pH性、耐熱性等はポリマーの化学構造上、本質的に問題があつた。そこで、これら欠点を解決する為合成高分子による逆浸透膜、特に縮合系ポリマーからなる逆浸透膜が種々提案されてきた。しかし、合成ポリマー膜の基本性能は十分満足のいくものではなく、特に、透水速度の向上が強く望まれていた。

酢酸セルロース膜及び縮合系ポリマーからなる膜のいずれも相分離法といわれる方法すなわち、ポリマードープを支持体にキャストし、溶媒の一部をドープ表面から蒸発させた後、ポリマーは溶解しないが、ポリマーを溶解している溶剤とは相溶し得る凝固液（一般には水）に浸漬してポリマーを凝固させる方法により製造される。

このようにして作られた膜の構造は、いわゆ

る非対 構造をとっており、分離にあずかる緻密なスキン層が、多孔質層によつて支持されている。

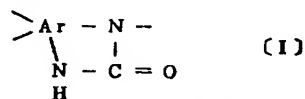
本発明者らは、この相分離法による縮合系ポリマーの製造に於て、分離性能を維持しながら透水速度を向上さすべく鋭意検討を行つた結果、特定の膜固谷組成が透過速度の著しい向上をもたらす事を見出し、本発明に到達したものである。

即ち、本発明は、沸点120℃以上の非プロトン性極性有機溶剤、含窒素縮合系ポリマー及び膨潤剤よりなるドープを支持体上にキャストし、該溶剤の一部を蒸発させた後、凝固液に接触せしめて選択性透過膜を製造する方法に於て、凝固液として水と任意に混ざり得る有機溶剤を10重量%をこえ且つ95重量%以下の量で含有する水溶液を用いることを特徴とする選択性透過膜の製造方法である。

本発明に於て用いられる含窒素縮合系ポリマーとは、ポリマー主鎖に縮合に関与した窒素原

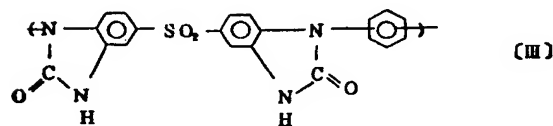
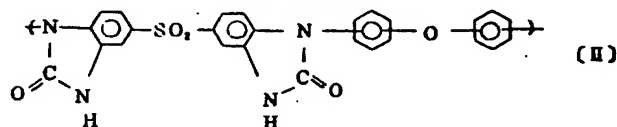
子を含むポリマーを表わし、例えば、ペンツイミダゾロン系ポリマー、アミド系ポリマー、アミドイミド系ポリマー、キナゾロン系ポリマー等を挙げることができる。

本発明に好適に用いることが出来る含窒素縮合系ポリマーの一つである上記ペンツイミダゾロン系ポリマーとは式(I)



(但し、Arは芳香族残基を表わす。)

で表わされるペンツイミダゾロン結合を炭素原子数60毎に少なくとも1個を有しているポリマーを示し、~~下記式(II)及び(III)を具体例として~~下記式(II)及び(III)で表わされる構成単位を有するポリマーを具体例として



挙げる事が出来る。

このペンツイミダゾロン系ポリマーを含む含窒素縮合系ポリマーの一例として本発明を詳しく説明する。

酢酸セルロースのドープを調整する際に用いられるアセトン、ジオキサンなどの低沸点溶剤には本発明に用いられる含窒素縮合系ポリマーは溶解しないことが特徴の一つで、これらポリマーの溶剤としては、高沸点、通常120℃以上の非プロトン性極性有機溶剤が好適に用いられ、具体的には、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、及びこれらの混合物を挙げることが出来る。

本発明に用いられるドーブには、生成する逆浸透膜の透水速度を向上させる為、膨潤剤が通常添加される。膨潤剤は、上記溶剤に溶解し、又凝固液にも溶解することが必要で、これら要求を満足させるものとして、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の無機塩が好適に用いられる。無機塩としては、リチウム、カリウム、ナトリウム、及びマグネシウムのハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、過塩素酸塩、チオシアン酸塩等が好ましく、代表的には、塩化リチウム、硝酸リチウム、硝酸カルシウム、硝酸カリウム、硫酸マグネシウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸カルシウム等が挙げられる。

ドーブ中に於けるペンツイミダゾロ系ポリマーの濃度は、膜性能及びキャスト時の操作性等から通常3〜35重量%、好ましくは10〜25重量%である。また、膨潤剤の使用量は、ポリマー100重量部に対し通常1〜200部、好ましくは5〜100部である。

上記ドーブをキャストする為の支持体は特に

好ましくは75〜150℃の熱風で行なわれる。加熱処理時間は、ドーブ溶剤の種類により異なるが、キャストされたドーブから10〜90重量%、好ましくは20〜60重量%の溶剤を蒸発させるように決定される。ドーブ溶剤として、例えばN-メチル-2-ピロリドンを使用して、120℃で加熱処理をした場合、処理時間は、1〜20分、好ましくは3〜15分である。この加熱処理により、ドーブ表面のポリマー濃度は内部よりも高くなり、表面から内部方向にポリマー（及び溶剤）の濃度勾配が出来る。

このように加熱処理することによつて溶剤の一部を蒸発させたドーブは、次に凝固液と接触させられる。この操作でドーブ中の溶剤、及び膨潤剤はドーブから抽出され、目的とするところの膜が形成される。

従来、凝固液としては、水が専ら用いられており、場合によつてはアルコール等が添加されることがあるが、添加される量は凝固液全量に対し数%程度であり、多くてもせいぜい10重

限定されないが、最終的に膜のみを得たい場合は、表面が平滑なガラス、ステンレス、アルミニウム、ポリオレフィンの上にキャストし、凝固後に剥離すればよい。また、多孔性基材、例えば、ポリエステル系、アクリル系、ポリオレフィン系等の織布及び不織布の上にキャストして凝固させた場合、支持体と一体化した一種の複合膜を得ることが出来る。

上記支持体にキャストする方法は、従来公知のいかなる方法によつてもよく、シート状支持体の場合例えば、ドクターナイフ法、バーコーター法、グラビアコート法、リバーロール法等が、また管状支持体の場合、キャストインゴブ法等が挙げられる。キャストされるドーブの厚さは、膜の性能及び機械的強度等の面から150〜400μmが好ましい。

このようにして支持体上にキャストされたドーブは加熱処理され、溶剤の一部が主としてドーブ表面により蒸発させられる。加熱処理は通常、使用される溶剤の沸点以下の温度の熱風で

量%以下である。しかしながら、本発明に於ては、有機溶剤を10重量%をこえる高い濃度で含有する水溶液を凝固液として用いることに大きな特徴がある。

有機溶剤としては、水と任意の割合で相溶するものならば、アルコール類、有機酸類、アミン類、ケトン類、エーテル類及び本発明に用いられる非プロトン性極性有機溶剤等種々のものが挙げられ、特に限定されるものではないが、分子量300以下のアルコール類が特に好適に用いられる。

分子量が300以下のアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、及びイソプロパノール等の脂肪族一価アルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（分子量300以下）、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールの二価アルコール類；及びこれらのモノエチルあるいはモノエチルエーテル誘導体

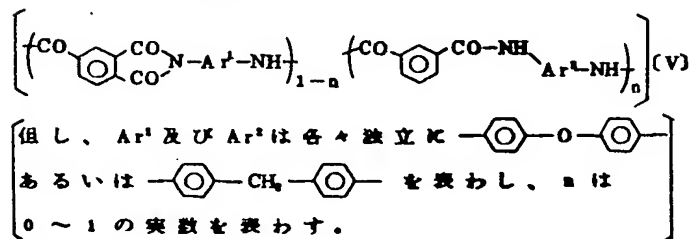
としての一価アルコール類；及び1,3-プロパンジオール，1,3-ブタンジオール，1,4-ブタンジオール，2,3-ブタンジオール等の二価アルコール類及びグリセリン，1,2,3,4-ブタネテトラオール，キシリット，アドニット，ソルビット，ペンタエリスリトール等の多価アルコール類；及びこれらの混合物を例示することが出来る。

凝固液中の有機溶剤の割合は、10重量%をこえ、且つ90重量%以下である。10重量%以下では膜の透過速度の向上に効果がなく、また90重量%以上になると、透過速度は著るしく向上するが、機械的性質が劣り、性能測定時にスキン層が破壊することがある。

凝固液の組成は、基本的に有機溶剤と水とからなるが、水溶性の無機塩、例えば塩化ナトリウム，塩化リチウム等を加えてもよい。

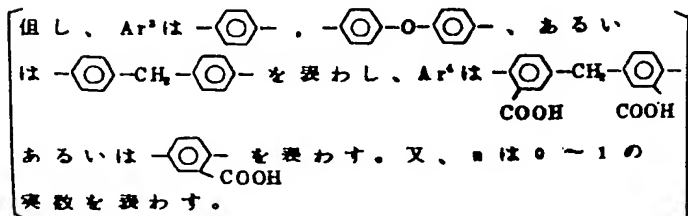
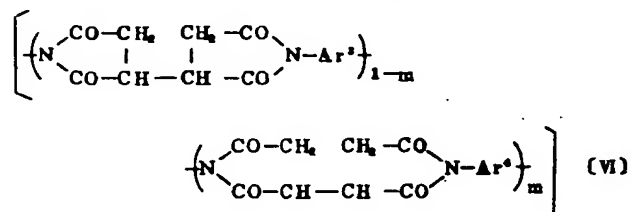
凝固液の温度は、液の凝固点以上、沸点以下の任意の温度が選ばれるが、通常0～95℃、好ましくは25～90℃である。

アミドイミド系ポリマーとしては、式(V)



に示すものを具体例として挙げることができる。

ポリイミド系ポリマーの具体例としては式(VI)

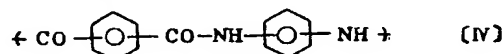


凝固液中への浸漬時間は、1分以上、好ましくは3分以上必要であり、1分以下の浸漬では、ドープ中の溶剤が十分抽出されず、膜性能が劣る。

このようにして得られた選択性透過膜は、凝固液中にそのまま保存しておくことも出来るし、純水中に移して保存することも出来る。更に、所望によつてはこの膜を水中にて熱処理し、選択性を向上させることも可能である。

以上、ベンズイミダゾン系ポリマーを例にとり説明したが、本発明は更にアミド系ポリマー、アミドイミド系ポリマー、キナゾン系ポリマー等含窒素縮合系ポリマーにも好適に用いることができる。

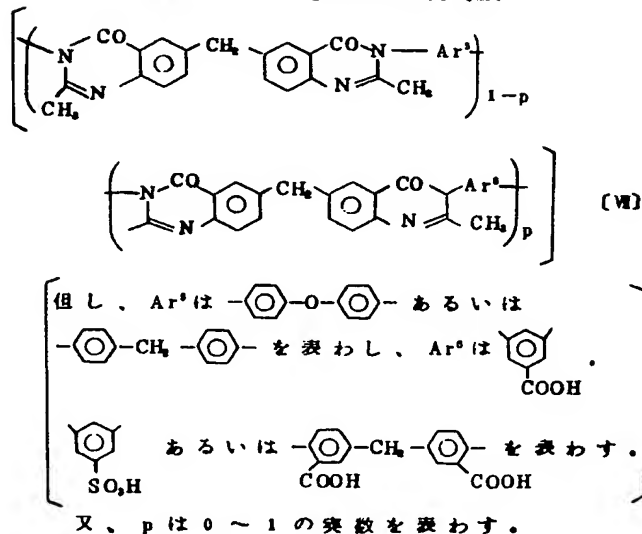
アミド系ポリマーとしては、式(IV)のような



芳香族アミドが特に好適に用いられる。式(IV)中のベンゼン環の一部は、カルボキシル基，スルホン酸基等を有していても構わない。

に示すものが挙げられる。

更に、本発明を好適に用いることが出来るキナゾン系ポリマーとしては式(VII)



で表わされる繰返し単位からなるポリマーを具体例としてあげることができる。

これらアミド系ポリマー、アミドイミド系ポリマー、イミド系ポリマー及びキナゾン系ポリマーも、先に説明したベンズイミダゾン系ポ

リマーと同様にドープを調整し、支持体上にキャストし、本発明の特徴とするところの凝固液に接触せしめることにより、大きな透過速度を有する選択性透過膜とすることが出来る。

本発明による選択性透過膜は、用いる支持体の形態により、平膜、チューブ膜の形態が得られ、これらはスパイラルモジュール、プレート・アンド・フレームモジュール、及びチューブラーモジュールの形態で、海水、かん水の脱塩及び食品、医薬品、メッキ処理等の分野に於ける濃縮、精製、有価物の回収に広く用いることができる。

以下、実施例をあげて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

尚、実施例中の逆浸透性能は、通常の連続式ポンプ型逆浸透装置を用い、pH 7、25℃にて3.5% NaCl水溶液を原液とし、操作圧力は5.5 kg/cm²にて測定を行なった。塩排除率は次式より求めた値である。

ることにより凝固させ、逆浸透膜を得た。この膜を25℃の水中で3時間洗浄して付着した食塩を除き、つづいて操作圧力5.5 kg/cm²、温度50℃の純水で20時間予備運転した後、逆浸透性能を測定したところ表1に示す値となつた。

実施例 1～8

比較例1に於ける20重量%食塩水の代わりに表1に示す有機溶剤を、有機溶剤/20%食塩水=50/50(容量比)を凝固液として用いた他は、比較例1と全く同様にして製膜して性能を測定した。結果は表1に示す如く、透過特性が大巾に改善された膜が得られた。

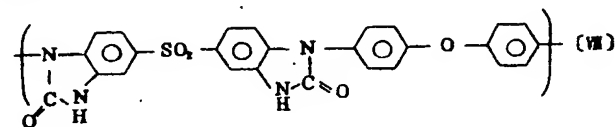
比較例 2 実施例 9～11

式(IX)で表わされるイミダゾロン系ポリマー2.55g、塩化リチウム7.65g、硝酸カルシウム(四水塩)1.02gをN-メチルピロリドン130gに溶解し、戸過、脱泡して

$$\text{塩排除率(\%)} = \left(1 - \frac{\text{透過水中のNaCl濃度}}{\text{原液中のNaCl濃度}} \right) \times 100$$

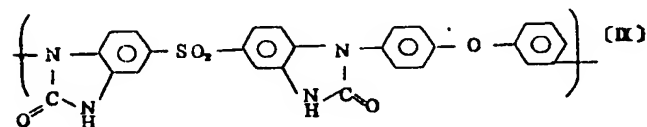
比較例 1

式(VI)で表わされるイミダゾロン系ポリマー2.55g、塩化リチウム7.65g、硝酸カルシウム(四水塩)1.02gをN-メチルピロリドン(NMP)1300gに溶解し、戸過、脱泡すること



により粘度610 poise (30℃)の均一なドープAを得た。

次に該ドープAをポリエステル不織布(通気度2 cm³/cm²・sec、厚さ200μ)上に300μの厚さにドクターナイフを用いてキャストし、120℃の熱風乾燥機中、水平の状態で5.5分間加熱処理をした。つづいてこの部分乾燥膜を65℃の20重量%食塩水中に20分間浸漬す



粘度540 poise (30℃)の均一なドープBを得た。次に該ドープBを用いて、比較例1及び実施例1～8と全く同様にして逆浸透膜を得、性能を測定した結果を同じく表1に示した。

表 1

(測定条件: 3.5% NaCl 水, 5.5 kg/cm², 25℃)

試料	ドープ	凝固液中の有機溶剤 *	透水量 (g/m ² ・hr)	排除率 (%)
比較例 1	A	無	25.0	96.8
実施例 1	A	エタノール	48.2	97.0
" 2	A	エチレングリコール	53.1	96.8
" 3	A	ジエチレングリコール	53.3	96.2
" 4	A	トリエチレングリコール	45.6	96.9
" 5	A	ポリエチレングリコール(井200)	47.3	96.5
" 6	A	メチルセロソルブ	48.8	97.0
" 7	A	グリセリン	43.0	98.0
" 8	A	酢酸	38.9	98.3
比較例 2	B	無	22.6	96.5
実施例 9	B	エタノール	40.0	96.5
" 10	B	エチレングリコール	46.5	97.1
" 11	B	ジエチレングリコール	48.2	97.3

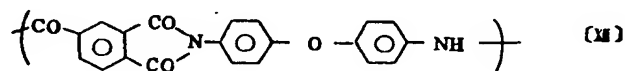
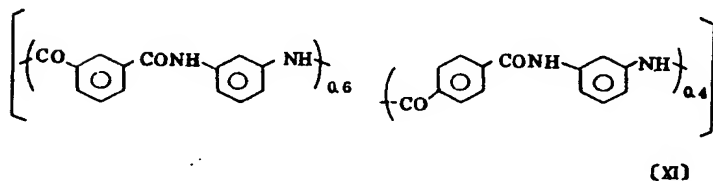
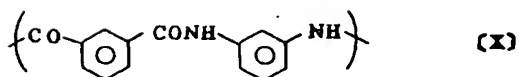
* 凝固液組成: 有機溶剤 / 20% 食塩水 = 50 / 50 (容量比)

ドープの調製

ドープ C: 式 [X] で表わされるアミド系ポリマー 60 g, 塩化リチウム 9 g を 340 g の NMP に溶解し、尹過、脱泡することにより均一なドープを得た。

ドープ D: 式 [XI] で表わされるアミド系ポリマー 60 g, 塩化リチウム 9 g を 340 g の NMP に溶解し、尹過、脱泡することにより均一なドープを得た。

ドープ E: 式 [II] で表わされるアミドイミド系ポリマー 30 g, 塩化リチウム 9 g, 硝酸カルシウム 1.2 g を 170 g の NMP に溶解し、尹過、脱泡することにより均一なドープを得た。



比較例 5 ~ 10 実施例 13 ~ 18

上記ドープ C, D, E を各々ポリエステル不織布上に 300 μ の厚さにドクターナイフを用いてキャストし、120℃の熱風乾燥機中、水平の状態で、表 3 に記した所定の時間加熱処理した後、比較例 5 ~ 10 の膜は 25℃の 20 重量% 食塩水中に 20 分間浸漬した。一方全く同様にキャストして加熱処理した実施例 13 ~ 18 の膜は、エチレングリコール / 20 重量% 食塩水 = 50 / 50 (量比) からなる凝固液 (25℃) に 20 分間浸漬した。こうして得られた膜を 2 時間水洗して付着した食塩、エチレングリコー

表 2

(測定条件: 3.5% NaCl 水 5.5 kg/cm², 25℃)

試料	ドープ	ゲル化浴組成 * 1	透水量 (g/m ² ・hr)	排除率 (%)
比較例 3	A	ジエチレングリコール / 20% 食塩水 5 / 95	26.5	96.5
実施例 12	A	25 / 75	32.0	96.6
" 13	A	60 / 40	57.2	96.4
" 14	A	80 / 20	60.4	96.0
比較例 4	A	100 / 0	142.0	14.5

* 1 容量比; 組成 0 / 100 及び 50 / 50 は比較例 1 及び実施例 3 を参照。

昭和 57 年 3 月 3 日

特 許 庁 長 官 殿

1. 事件の表示

特 願 昭 56 - 156246 号

2. 発明の名称

選 択 性 透 過 膜 の 製 造 方 法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

大阪市東区南本町1丁目11番地

(300) 帝 人 株 式 会 社

代表者 徳 末 知 夫

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町2丁目1番1号

(飯 野 ビ ル)

帝 人 株 式 会 社 内

(7726) 弁 理 士 前 田 純 博

連絡先 (506) 4481



5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

特 許 請 求 の 範 囲

- (1) 沸点120℃以上の非プロトン性極性有機溶剤、含窒素縮合系ポリマー及び膨潤剤よりなるドープを支持体上にキャストし、該溶剤の一部を蒸発させた後、膜固液に接触せしめて選択性透過膜を製造する方法に於て、膜固液として水と任意に混ざり得る有機溶剤を10重量%をこえ且つ95重量%以下の量で含有する水溶液を用いることを特徴とする選択性透過膜の製造方法。
- (2) 当該水と任意に混ざり得る有機溶剤が分子量300以下の一価アルコール、二価アルコール及び三価以上の多価アルコール及びこれらの混合物の中から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の選択性透過膜の製造方法。
- (3) 当該含窒素縮合系ポリマーがベンツイミダゾロン系ポリマー、アミド系ポリマー、アミドイミド系ポリマー、イミド系ポリマー、キナゾロン系ポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の選択性透過膜の

ルを除去した。つづいて25℃にて2.5%食塩水溶液を原液とし操作圧力5.5kg/cm²にて1時間予備運転した後逆浸透性能を測定した。結果は表3に示した。

表 3

(測定条件: 2.5% NaCl水, 5.5kg/cm², 25℃)

比較例 No	実施例 No	D P	熱処理条件	ゲル化膜 (25℃)			
				比較例		実施例	
				2.0%食塩水		エチレングリコール/ 2.0%食塩水=50/50	
				透水量 (l/m ² ・hr)	排除率 (%)	透水量 (l/m ² ・hr)	排除率 (%)
5	13	C	120°×15分	9.6	93.5	18.5	93.5
6	14	C	120°×10分	10.3	92.8	20.1	92.0
7	15	D	120°×15分	11.1	94.4	19.3	96.6
8	16	D	120°×12分	12.5	95.7	22.0	95.4
9	17	E	120°×4分	3.0	96.7	12.2	96.8
10	18	E	120°×35分	5.2	95.8	14.3	95.5

特 許 出 願 人 帝 人 株 式 会 社

代理人 弁理士 前 田 純 博



- (1) 明細書の特許請求の範囲を別紙の如く訂正する。
 - (2) 明細書第5頁第3行目の「アミドイミド系ポリマー、キナゾロン系ポリマ」を「アミドイミド系ポリマー、イミド系ポリマー、キナゾロン系ポリマ」と訂正する。
 - (3) 同第11頁第10行目、12行目の「90重量%」を「95重量%」と訂正する。
 - (4) 同第12頁第12行目の「キナゾロン系ポ」を「イミド系ポリマー、キナゾロン系ポ」と訂正する。
 - (5) 同第13頁第7行目の「ポリイミド系ポリマー」を「イミド系ポリマー」と訂正する。
- 以 上

製造方法。

特開昭58-58113(8)

- (4) 当該含窒素縮合系ポリマーがペンツイミダゾロン系ポリマーであることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の選択性透過膜の製造方法。